

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-221971

⑮ Int. Cl.³

H 01 M 4/86

G 01 N 27/30

H 01 M 12/06

特許庁記号

庁内整理番号

Z 7268-5H

7363-2G

7268-5H

⑬ 公開 昭和59年(1984)12月13日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 空気電極

① 特 願 昭58-96535

② 出 願 昭58(1983)5月30日

③ 発 明 者 高田耕一

京都市東山区本町15丁目751-1
6

④ 発 明 者 松家英彦

大阪市東淀川区三国本町1丁目
15の4の703

⑤ 発 明 者 林博史

大津市花園町17-10

⑥ 出 願 人 三洋化成工業株式会社

京都市東山区一橋野本町11番地
の1

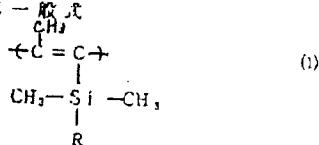
明 細 書

1. 発明の名称

空気電極

2. 特許請求の範囲

1. 酸素ガスの電気化学的還元作用を有し集電体を兼ねる多孔質金属からなる電極本体のガス側表面に一般式



(式中RはC₁-12のアルキル基である。)で示されるV₁-モノアルキルジメチルシリルプロピンの重合体よりなる撥水性のガス透過膜を有することを特徴とする空気電極。

2. 一般式(1)におけるRがメチル基である特許請求の範囲内：前記載の空気電極。

3. 発明の詳細な説明

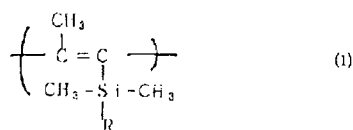
本発明は空気電極に関する。さらに詳しくは水素/酸素燃料電池、金属/空気電池および酸素センサー用に適した空気電極に関する。

従来の空気電極は例えば薄型の空気/亜鉛電池の様に、薄くて完全に漏液がなく、しかも重負荷放電が要求される用途においては、問題を有する。たとえば、撥水性膜としてフッ素樹脂粉末を焼結して得た多孔体を用いた場合、約20mA/cm²程度というかなり重負荷の連続放電を行う事ができるが、孔径が完全に揃っておらず大きな孔径の孔が存在する事から、空気電極の対極での体積膨張等によつて電池内上昇を生ずると、特に密閉型の場合は漏液を引き起す場合もある。

一方、漏液を防止するために薄いガス透過性の無孔のフィルムを被覆剤等を用いてガス側に設けた空気電極においては、完全に漏液を防止できるか、フィルムの酸素透過性が低いために10mA/cm²以上の大電流で連続して放電を行うのは困難となる。

本発明は、上記の従来の空気電極の欠点に鑑み、薄く、重負荷放電が可能で、かつ漏液をより完全に防止できる様な空気電極を提供する事を目的として鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち本発明は炭素ガスの電気化学的還元作用を有し集電体を兼ねる多孔質金属からなる電極本体のガス側表面に一般式



(式中、RはC₁-12のアシル基である。)

で示される1-モノアルキルジメチルシリルプロピン重合体よりなる撥水性のガス透過膜を有することを特徴とする空気電極である。

1-モノアルキルジメチルシリルプロピンとしては1-トリメチルシリルプロピン、1-モノ-n-アロピルジメチルシリルプロピン、1-モノ-n-ヘキシルジメチルシリルプロピン、1-モノ-n-デシルメチルシリルプロピンおよびこれらの2種以上の混合物があげられる。

1-モノアルキルジメチルシリルプロピンの重合体およびその製法の詳細については本出願人が昭和58年5月13日付で出願した「重合体の製

法」に記載されている。

得られた1-モノアルキルジメチルシリルプロピンの重合体は高い分子重をもち、極限粘度にして通常05(dL/g)以上である。重合体は芳香族炭化水素(ベンゼン、トルエン、キシレンなど);ハロゲン化炭化水素(四塩化炭素、クロロホルムなど)、およびこれらの2種以上の混合物に溶解する。

本発明における炭素ガスの電気化学的還元作用を有し集電体を兼ねる多孔質金属からなる電極本体としては、銀のフィルター、ラネ・ニッケル以外に、銀・ニッケルの焼結基板、発泡金属、ニッケルメッキしたステンレススチールの細いワイヤの圧縮体、及びこれらに金、パラジウム、銀をメッキしたもの等を用いる事ができる。さらに電極本体として孔径が0.1~10μmの多孔質体を用いる事により一層優れた特性のものが得られる。

この電極本体のガス側表面に1-モノアルキルジメチルシリルプロピン重合体よりなる撥水性のガス透過膜を有するようにして空気電極を得る。

具体的な空気電極の作成法としては(1)多孔質金属からなる電極本体のガス側表面に1-モノアルキルジメチルシリルプロピン重合体を溶解した溶液を塗布し、乾燥する方法、(2)別途に該重合体の薄膜を形成させ電極本体ガス側表面に接合させる方法、(3)スパッタにより電極本体ガス側表面に付着させ薄膜を形成させる方法などがあげられる。

(1)の方法において、該重合体を溶解させる溶媒(前記したもの)に溶解させる濃度は0.1~10%が好ましい。0.1%未満になると形成された膜にピンホールが生じやすく、10%より多くなると粘度があがりすぎ塗布がむずかしい。

塗布の方法としては、コーターで塗布する方法、スピンコートで塗布する方法などがあげられる。乾燥は循環乾燥、減圧乾燥のいずれでもよい。

(2)の別途に薄膜を形成させる方法においては、まずガラス板、プラスチック、セラミックス、金属など平坦な基板上に重合体溶液を流延してから乾燥して均一膜を作成する。得られた均一膜は多孔質金属からなる電極本体に圧着を行うことができる。

(3)の方法において、スパッタにより電極本体に薄膜を形成させる方法としては、通常の高周波スパッタリング装置で行うことができる。このようにして(1)(2)(3)はいずれかの方法で作成された電極表面上の透過膜の厚さは0.1ミクロンから100ミクロンまで任意の厚さとすることができるが好ましくは0.5ミクロンから10ミクロン程度の厚さである。0.1ミクロン未満ではピンホールが生じやすく、100ミクロンより大きくなると大電流の放電に適さない。

以上のように作成された1-モノアルキルジメチルシリルプロピンの透過膜上に更に任意の表面処理を行うこともできる。たとえば金属酸化物(たとえば酸化スズ)をスパッタリングで蒸着することにより複合膜を作成することも可能である。(化学工業時報、昭和58年3月15日、1頁)。このようにすると水蒸気透過性が抑えられる。

次に本発明の空気電極の一例を図で示すと第1図のようになる。つまり外気に触れる部分に一般式(1)で示される1-モノアルキルジメチルシリル

ポリプロピレン重合体よりなる撥水性、選択性のガス透過膜があり、次に酸素ガスの電気化学的還元電極、~~作動電極~~集電体を兼ねる多孔質金属からなる電極本体があり空気電極を形成している。次にセパレーター（通常のものたとえばポリアミド製の不織布またはポリプロピレン製の不織布）(3)を介して負極（合剤）（通常のものたとえば水銀アマルガム化したゲル状の亜鉛）(4)に接している。

本発明の空気電極は酸素透過性がきわめてよい重合体透過膜を使用することにより $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上の大電流の連続放電が可能であり、しかも空気電極のガス側の漏液を完全に防止し、その上、透過膜は薄膜状に加工しやすいという効果を出す。

以下実施例、参考例および試験例により本発明をさらに説明するが本発明はこれに限定されるものではない。

試験例 1

本発明の空気電極に使用されている 1-モノアルキルジメチルシリルプロピン重合体のフィルムおよび比較として市販の溶存酸素計に使用されて

を試験した結果を示したものである。第 2 図において (a) は FEP 装設センサー (c) は TMSP 装設センサーである。(b) は水中に導入された窒素バブル管、(d) はマグネティックスターラー、(e) (f) はそれぞれ溶存酸素計の本体である。この場合 TMSP 重合体フィルムと FEP フィルムは同一の膜厚のものを用いた。

最初窒素を導入する前に水中をマグネティックスターラーで攪拌しながら溶存酸素を測定すると FEP を装設した方のセンサー (c) に結合した溶存酸素計 (e) の読みは 85ppm であったが TMSP を装設したセンサー (f) に結合した溶存酸素計の読みは、この酸素計の最大測定範囲である 20ppm をまだオーバーにっており、測定不可能であった。

次に窒素をバブリングしながら両方のメーターも目盛むと、(e) の方は次第にメーターの針はさがり 30 分後には 0.2ppm の所まで下がり、これ以上下がらなくなった。しかしその時でも溶存酸素計 (f) の読みは酸素計の測定範囲 20ppm をオーバーしており測定できなかった。更に窒素を約 1 時間導入すると、やつと溶存酸素計 (f) の針の目盛りは 20ppm 以

いる FEP のフィルム（テトラクロロエチレン-ヘキサクロロプロピレン共重合体^{のフィルム}）のそれぞれについて酸素透過性を測定した。結果は表 1 のとおりである。

表 - 1

	酸素透過係数 $\left(\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}}\right)$
TMSP 重合体	5200×10^{-10}
TMSP-DMPSP 重合体	620×10^{-10}
TMSP-DMHSP 重合体	380×10^{-10}
FEP	4×10^{-10}

(注) TMSP: 1-トリメチルシリルプロピン

DMPSP: 1-ジメチルプロピルシリルプロピン

DMHSP: 1-ジメチルヘキシルシリルプロピン

表 - 1 から 1-モノアルキルジメチルシリルプロピンの重合体は FEP の 100~1000 倍の酸素透過性があることが分る。

試験例 2

第 2 図は試験例 1 で示した TMSP 重合体フィルムを従来の溶存酸素計（市販 YSI 製）の FEP フィルムにとりかえて、そのセンサー材料としての適性

下となつた。これらの試験より TMSP 装設のセンサーは通常の FEP 装設センサーよりはるかに微量の酸素で働くことが判る。

実施例 1

多孔質金属として、厚さ 0.1mm、孔径 5μm の銀のフィルターを用い、その片面に 1-トリメチルシリルプロピン (TMSP) 重合体の 1% トルエン溶液を厚さ 0.5mm に塗布し乾燥した。多孔質銀上に 5μm の撥水性のガス透過膜ができ空気電極を作成した。

参考例 1

実施例 1 の空気電極を用い第 3 図に示すような空気/亜鉛電池を作成した。第 3 図において、(4) は負極で 3% 重量比の水銀アマルガム化したゲル状の亜鉛である。(3) はポリアミド製の不織布を使用したセパレーターで、水酸化カリウム水溶液が電解液としてセパレーター中に存在する。(2) は多孔質銀製の集電体を兼ねた電極本体（陽極）で (1) は 1-トリメチルシリルプロピン重合体製の撥水性ガス透過膜である。(10) は次亜硫酸ナトリウム電解液を吸収するために設けられた拡散紙、(8) は空気孔、(9) は

ガスケット、14は⊖容器、15は⊕容器である。この空気／亜鉛電池を各種の電流で5分間放電したところ、5分後の端子電圧が1.0V以下になる電流値は $110\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であつた。また温度 45°C 、相対湿度90%で上記空気／亜鉛電池を保存したところ100日以内では漏液は観察されなかつた。

実施例2

実施例1で作成した空気電極のTMSP[®]重合体表面に更に高周波スパッタリングで酸化スズ皮膜を0.1 μ の厚さで形成させて空気電極とした。

参考例2

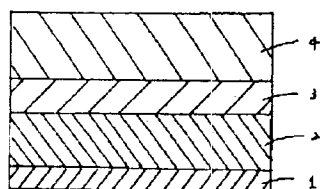
参考例1と同様に実施例2の空気電極を用いて空気／亜鉛電池を作成しその漏液性をしらべた。相対湿度90%、温度 45°C で保存したところ200日以内でも漏液は観察されなかつた。

4. 図面の簡単な説明

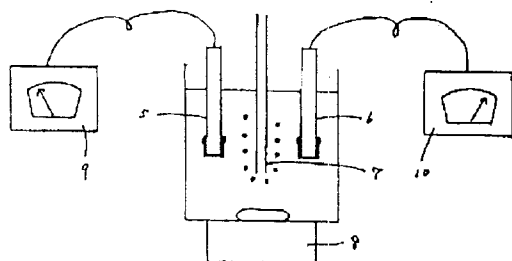
第1図、第3図は断面図、第2図は概念図である。

(1)…ガス透過膜、(2)…電極本体(陽極)、(3)…セパレーター、(4)…負極、12…空気孔

第1図



第2図



第3図

